AUS DEM CHEMIKALISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT ZU BRESLAU.

DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN THALLI- UND THALLOVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DIE

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

MIT GENEHMIGUNG

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN UNIVERSITÄT ZU BRESLAU

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

AM DONNERSTAG DEN 16. FEBRUAR 1905 VORMITTAGS 11½ UHR

IN DER

AULA LEOPOLDINA

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

JAMES FREDERICK SPENCER, MSc.

AUS LIVERPOOL.

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. ROBERT RIEDEL,

HERR CAND. PHIL. HANS SCHÄFER.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1905.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. **R. Abegg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, sowie für die Anregung und bereitwillige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der folgenden Arbeit zuteil werden liefs, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0162

Einleitung.

Da die Betrachtung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge vom energetischen Standpunkte nicht als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf, schien es wünschenswert, den folgenden experimentellen Untersuchungen einige kurze theoretische Auseinandersetzungen voranzuschicken.

Nach der alten Auffassung bestehen die Oxydationsvorgänge in einer Aufnahme von Sauerstoff, wodurch der Körper von einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere übergeführt wird; und eine Reduktion besteht in einer Aufnahme von Wasserstoff oder, was dasselbe ist, in einer Abgabe von Sauerstoff.

Dafs diese Auffassung nicht in allen Fällen zutrifft, zeigt die Betrachtung der Oxydation von Ferrochlorid zu Ferrichlorid.

Hier haben wir einfach eine Aufnahme von Chlor:

$$FeCl_2 + Cl \longrightarrow FeCl_3.$$

Wir bezeichnen mit Oxydation auch den Übergang eines Metalles in seine Salzlösung, und umgekehrt den Prozefs der Abscheidung eines Metalles aus seiner Salzlösung als Reduktion.

Beide Prozesse bestehen, wie allgemein bekannt ist, in einer Aufnahme oder Abgabe von gewissen Mengen von Elektrizität, z. B.

$$Fe'' + \oplus = Fe''' \text{ oder } Zn + 2\oplus = Zn'',$$

d. h. wenn Ferrosalz in Ferrisalz übergeht, nehmen die Kationen des ersteren eine positive Ladung auf, oder wenn metallisches Zink in Lösung geht, nimmt es zwei positive Ladungen oder Elektronen auf.

Dasselbe gilt für ein Anionen bildendes Element. Wenn dieses in Lösung geht, nimmt es negative Elektronen auf, so dafs der Übergang in Ionen bei einem solchen Element als Reduktion bezeichnet werden mufs, und der entgegengesetzte Vorgang, z. B. die Abscheidung von Jod, als Oxydation

$$J_2 + 2 \ominus \rightleftarrows 2J'.$$

Wir können also definieren, Oxydation ist die Aufnahme von positiven Elektronen und Reduktion die Aufnahme von negativen Elektronen.

Es ist wohl bekannt, dafs nicht alle Metalle die gleiche Tendenz haben in Lösung zu treten, d. h. in den Ionen-Zustand überzugehen. Ein Mafs für diese Tendenz ist das elektrische Potential dieser Metalle gegen eine Lösung, welche eine bestimmte Menge ihrer Ionen enthält. Die Tendenz des Wasserstoffes, in normal $H^{\cdot}$-Ionenlösung als Wasserstoffion überzugehen, ist von Nernst als Nullpunkt gewählt worden.

Messen wir also die verschiedenen Potentiale der Metalle gegen ihre eigene Lösung, geschaltet gegen eine Wasserstoffelektrode, so haben wir ein Mafs für ihre Tendenz, sich zu oxydieren oder Ionen zu bilden; z. B.:

$$Cu \mid Cu^{\cdot\cdot} \mid H^{\cdot} \mid H.$$

Wenn wir dies Element zusammenstellen, „Kupfer in einer Kupferionenlösung“, „Wasserstoff in einer Wasserstoffionenlösung“, dann haben wir zwei Tendenzen:

1. Die Tendenz des Wasserstoffs in Wasserstoffionen überzugehen;

2. Die Tendenz des Kupfers in Kupriionen überzugehen.

Wir wollen zunächst zeigen, dafs unmöglich beide Reaktionen gleichzeitig stattfinden können.

Wenn Wasserstoff in Wasserstoffionen übergeht, so bedeutet das, dafs positive Elektronen in das System übergehen in der Richtung, die der Pfeil über $H/H^{\cdot}$ anzeigt:

$$Cu \mid \overset{\oplus}{\rightarrow} Cu^{\cdot\cdot} \mid \overset{\oplus}{\leftarrow} H^{\cdot} \mid H$$

und wenn gleichzeitig Kupfer Kupferionen bildet, so werden positive Elektronen in der Richtung des anderen Pfeiles in das Element hineinfliefsen, und das ist gleichzeitig unmöglich.

Denken wir uns beide Prozesse in einem Reagensglas vor sich gehen, was wir einen chemischen Kurzschlufs nennen können, so würde dies das Auftreten freier Elektrizitätsladungen zur Folge haben, was nach dem Gesetz der Elektroneutralität unmöglich ist. Es wird also nur die Reaktion vor sich gehen, deren Tendenz überwiegt. Diese wird die andere überwinden und rückwärtsdrängen, bis beide Tendenzen gleich geworden sind.

Trennen wir aber beide Lösungen voneinander, d. h. verhindern wir chemischen Kurzschlufs und verbinden wir den Wasserstoff (mittels Pt-Elektrode) und die Kupferelektrode durch einen Draht, so dafs wir einen elektrischen Strom haben, dann wird nur der Prozefs stattfinden, welcher die gröfsere Tendenz hat und der andere wird im umgekehrten Sinne erzwungen; es werden also auf der einen Seite positive Elektronen in die Lösung gehen, und an der anderen Seite solche an der Elektrode abgeschieden werden.

Die experimentelle Untersuchung hat gezeigt, dafs Kupfer geringere Neigung hat in Lösung zu gehen, als Wasserstoff, so dafs wir das System jetzt so aufzeichnen müssen:

$$\overset{+}{\leftarrow}\quad \overset{+}{\leftarrow}$$
$$Cu \mid Cu^{\cdot\cdot} \qquad H^{\cdot} \mid H_2,$$

wo der Strom in der Richtung geht, wie ihn die Pfeile anzeigen.

Die elektromotorische Kraft, d. h. das Potential, womit der Strom fliefst, kann gemessen werden. Dieses Potential ist ein Mafs für den Unterschied der Ionenbildungstendenz, d. h. Oxydierbarkeit des betreffenden Metalles gegenüber dem Wasserstoff. Ist dieselbe negativ wie im Falle des Kupfers, so ist die Tendenz geringer als die von Wasserstoff, und das Metall wird durch Wasserstoff reduziert werden. Der Grund, wieso die Metallabscheidung nicht sichtbar ist, wenn Wasserstoff in eine solche Metallsalzlösung geleitet wird, liegt darin, dafs der Wasserstoff nicht lange genug in Berührung mit der Lösung ist. Es sind Untersuchungen bekannt, in welchen Palladium mit Wasserstoff beladen die Reduktion eines solchen Metalles bewirkt.

Alle Elemente, welche in der Spannungsreihe unter dem Wasserstoff stehen, können aus ihren Lösungen durch Wasserstoff metallisch abgeschieden werden, und diejenigen, welche über Wasserstoff stehen, können Wasserstoff entladen, d. h. sie können Wasserstoffionen zu neutralem Wasserstoff reduzieren und gehen selbst dabei in Lösung.

Dieser Fall ist beim Eisen realisiert. Eisen hat eine gröſsere Neigung Ionen zu bilden als Wasserstoff, folglich wird der Strom in der entgegengesetzten Richtung laufen:

$$\overset{\oplus}{\overrightarrow{\mathrm{Fe}\,|\,\mathrm{Fe}^{\cdots}}} \quad | \quad \overset{\oplus}{\overrightarrow{\mathrm{H}^{\cdot}\,|\,\mathrm{H}_2}}$$

Das Potential ist jedoch nicht nur von der Natur des Metalles abhängig, sondern auch von seiner Konzentration, und diese Beziehung drückt Nernst in der Formel aus:

$$Me \longrightarrow Me^{n\oplus} = \frac{R\,T}{n\,F} \ln \frac{C}{c_1},$$

wo C für die individuelle Natur des Metalles charakteristisch ist. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist der Wert von C konstant, da das Metall eine feste Phase mit einer konstanten aktiven Masse bildet.

Wir können also schreiben:

$$Me \longrightarrow Me^{n\oplus} = \frac{R\,T}{n\,F} \log C - \frac{R\,T}{n\,F} \ln c_1$$

und dieses können wir umformen:

$$Me \longrightarrow Me^{n\oplus} = P - \frac{0.058}{n} \log c_1,$$

wo P die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der Normallösung seiner Ionen ist. n ist die Zahl der positiven Elektronen, welche das Metall aufnimmt, wenn es als Ion in Lösung geht, F die Valenzladung und c_1 ist die Konzentration der Metallionen der Lösung, welche wir messen. In gewissen Fällen ist der Wert von C nicht immer konstant, z. B. nämlich wenn die Elektrode ein Amalgam ist, in dem das Metall verschiedene Konzentrationen haben kann, was natürlich das Potential der ganzen Kette beeinfluſst, da die Lösung des Metalles in Quecksilber selber ein Potential hat, welches nicht konstant ist, sondern mit der Konzentration des Metalles im Quecksilber variiert. Dasselbe gilt, wenn der elektromotorisch wirksame Stoff ein Gas (wie H_2, Cl_2, O_2) oder ein merklich löslicher Stoff (wie J_2, Br_2) ist, deren Konzentration in der Lösung (z. B. durch Druck) variieren kann.

Die obigen Betrachtungen gelten für ein Element, das in seine Ionen übergeht; prinzipiell ist der Übergang eines Ions in eine höhere Oxydationsstufe nichts anderes:

$$Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Das Experiment zeigt, dafs auch dies nichts anderes ist als der Übergang von positiven Elektronen auf das Ferroion.

Wir können das bei Anwendung von Platinelektroden in folgendem Element zeigen:

$$\overset{+}{\longrightarrow}\ \overset{+}{\longrightarrow}$$
$$Pt \mid Fe^{\cdot\cdot} \quad | \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot} \mid Pt$$

Vorausgesetzt wir senden in der Richtung, die die Pfeile andeuten, aus einer Batterie Elektronen in die Lösung, dann wird das Ferroion zum Ferriion oxydiert werden, und am anderen Pol wird Ferriion reduziert werden zu Ferroion. Schliefsen wir, anstatt den obigen Prozefs durch eine Batterie hervorzubringen, das Element kurz, dann tritt derselbe Vorgang von selbst ein, bis nach einiger Zeit ein Gleichgewicht erreicht wird, wenn wir in beiden Lösungen dasselbe Konzentrationsverhältnis $Fe^{\cdot\cdot} : Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ haben.

Die Ferriionen haben positive Elektronen abgegeben und sind dadurch selbst in Ferroionen übergegangen. Die Elektronen sind durch den Draht an den anderen Pol gewandert, dort in die Ferrolösung eingetreten und haben Ferro zu Ferri oxydiert. Der Vorgang ist bedingt durch die Tendenz der Ferriionen positive Elektronen abzugeben und die der Ferroionen dieselben aufzunehmen und Ferriionen zu bilden. Diese Aufnahme und Abgabe von Elektronen findet mit Hilfe von indifferenten z. B. Platinelektroden statt, d. h. wir können immer Platinelektroden benutzen, um die Neigung zu oxydieren und zu reduzieren genau so zu messen, wie bei dem Vorgang $Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Wenden wir darauf die vorhin erwähnte Nernstsche Formel an:

$$Me \longrightarrow Me^{n\oplus} = P - \frac{RT}{nF} \ln c$$

und formen wir sie in eine Formel für Oxydations- und Reduktionsvorgänge um, so erhalten wir:

$$M^o \longrightarrow M^i = P + \frac{RT}{nF} \log \frac{M^o}{M^i}.$$

Die Bedeutung von P, der in Volt gemessenen Tendenz des Übergangs der o- in die i-Stufe bei Gleichheit der o- und i-Konzentration, ergibt sich, wenn wir setzen:

$$P = \frac{RT}{nF} \ln k$$

wo M^o und M^i die Konzentration der beiden Oxydationsstufen ist, und wo k ein konstantes Verhältnis zwischen den entstehenden Oxydations- und den oxydierenden Produkten ist.

Seinen Wert findet man leicht als dasjenige Verhältnis M^o/M^i, welches bewirkt, dafs das Potential gegen den gewählten Nullpunkt (H_2/H^+) gleich Null wird.

Methode der Analyse und Messung.

Die in folgenden Untersuchungen benutzten Thallosalze waren rein von Kahlbaum bezogen; die Thallisalze wurden durch Lösen von Thallihydroxyd in verschiedenen Säuren hergestellt; und da die Thallisalze durch Wasser hydrolysiert werden, wurden sie immer hergestellt und gemessen in einem Überschufs von Säure von bekannter Konzentration.

Die Salze wurden daher nie in fester Form, sondern immer in Lösung hergestellt. Der Gehalt an Thallisalz in der Lösung wurde, nachdem der Gesamtsäuregehalt durch Titration mit Natronlauge bestimmt worden war, wobei Phenolphtalein als Indikator diente, durch eine Methode bestimmt, die von Thomas[1] stammt. Diese besteht darin, dafs man zu der Lösung des Thallisalzes Kaliumjodidlösung hinzufügt, wobei die folgende Reaktion stattfindet:

$$Tl''' + 3J' = TlJ + J_2 .$$

Literatur:
Le Blanc, Handbuch der Elektrochemie.
Peters, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 193.

Das freiwerdende Jod wird durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Aus der Konzentration der Thalliionen und dem Gesamtsäuretiter wurde dann die Menge freier Säure berechnet. Diese Methode konnte jedoch bei Gegenwart von Salpetersäure nicht an-

[1] *Chem. Centrlbl.* **1902** I, 951.

gewandt werden, und in allen Fällen, wo Nitrate benutzt wurden, wurde der Gehalt an Thallinitrat bestimmt, indem man die Salpetersäure beseitigte und dann das Thallinitrat zu Thallonitrat reduzierte, welches dann bei 80° C. mit Kaliumjodid behandelt und als Thalliumjodür gefällt wurde. Dieses wurde durch einen Goochtiegel filtriert und mit 1% Kaliumjodidlösung und darauf mit 80% Alkohol gewaschen, bei 140° getrocknet und gewogen.[1]

Der Gehalt der Lösungen an Thallosalz war immer bekannt durch direkte Abwägung und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen.

Zur Messung wurden die Lösungen in die gewöhnlichen Gefäfse, die man für Potentialmessungen von Flüssigkeiten anwendet, eingefüllt und Platinelektroden in dieselben eingesetzt und die Potentiale wurden gegen eine $^1/_{10}$ n. Kalomelelektrode bei 25° nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument diente. Bei den ersten Versuchen erwies es sich als unmöglich, mit zwei verschiedenen Elektroden das gleiche Resultat zu erhalten, obgleich es sich zeigte, dafs nach einiger Zeit die beiden Elektroden sich demselben Wert näherten.

Daher wurde beschlossen, sich dem richtigen Wert, wo Platin im Gleichgewicht mit Wasserstoff und Sauerstoff und mit Thalli- und Thallo-Ionen sein sollte, von beiden Seiten zu nähern, d. h. von einer höheren Konzentration von Wasserstoff und Sauerstoff.

Dieses konnte bewerkstelligt werden, indem man die Elektroden von Platinschwarz, sowohl anodisch wie kathodisch polarisierte und die Potentiale mafs, bis die Werte sich genügend genähert hatten, um den richtigen Wert durch Interpolation zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, dafs in den konzentrierteren Lösungen beide Elektroden sofort denselben Wert hatten, und dafs der Wert in diesen konstant war und reproduzierbar in Grenzen von ± 0.0002 Volt.[2]

In anderen Fällen, wo die beiden Elektroden im Anfang nicht denselben Wert hatten, zeigte es sich, dafs meistens die anodisch polarisierte Elektrode näher an dem Gleichgewichtswert war und die kathodisch polarisierte sich dem anodischen Wert näherte, so

[1] Baubigny, *Compt. rend.* **113**, 544.

[2] Der Umstand, dafs die polarisierten Elektroden sich soviel schneller und präziser einstellen, läfst vermuten, dafs dies ihrer ausschliefslich reaktionsfähigen Beladung zu verdanken ist, während die Trägheit der Einstellung unpolarisierter Elektroden Schuld des adsorbierten Luftstickstoffs wäre.

dafs in kurzer Zeit die Werte dieselben waren und immer für mehrere Stunden konstant blieben.

Im Falle der Chloride differierten die Anfangswerte am meisten; und im Falle geringerer Thallium-Ionen-Konzentrationen näherte sich der kathodische Wert dem anodischen, welcher konstant war, aber erreichte ihn nicht. Höchst wahrscheinlich ist dies durch ungenügende Depolarisation zu erklären.

Gleiche Werte wie diese polarisierten Elektroden lieferten unpolarisierte Elektroden, wenn sie einige Tage gestanden hatten, so dafs kein Zweifel darüber herrschen kann, wie man diese Resultate aufzufassen hat.

Thallium-Nitrate.

Die ersten gemessenen Lösungen bestanden aus Mischungen von Thalli- und Thallonitrat. Die erhaltenen Potentiale blieben stets 24 Stunden konstant und waren innerhalb $\pm$ 0.0002 Volt reproduzierbar. Die Messungen wurden in Gegenwart von 0.42 mol Salpetersäure gemacht.

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle I.

(HNO_3 = 0.42 mol.)

Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	$TlNO_3$ mol.	EMK. gegen N/10 Kalom. Elektrode Volt	EMK. gegen 1 N. Wasserstoff (ber.) Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
0.0505	0.00108	−0.8962	−1.2332	46.7 : 1	$10^{40.87}$	1.185
0.0252	0.00108	−0.8901	−1.2271	23.3 : 1	$10^{40.98}$	1.188
0.0421	0.00324	−0.8869	−1.2239	13.0 : 1	$10^{41.07}$	1.191
0.0421	0.00540	−0.8813	−1.2183	7.8 : 1	$10^{41.13}$	1.193
0.0505	0.0108	−0.8726	−1.2096	4.67 : 1	$10^{41.03}$	1.190
0.0337	0.0216	−0.8638	−1.2008	1.56 : 1	$10^{41.21}$	1.195
0.0168	0.0433	−0.8443	−1.1813	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
0.00842	0.0866	−0.8277	−1.1647	1 : 10.3	$10^{41.08}$	1.194
0.00336	0.0866	−0.8153	−1.1523	1 : 25.7	$10^{41.13}$	1.193
0.00168	0.0866	−0.8069	−1.1439	1 : 51.6	$10^{41.13}$	1.193
				Mittelwert:	$10^{41.07}$	1.191

Die Nernstsche Gleichung, auf Oxydations- und Reduktionsketten angewendet, hatte folgende Formel:

$$\varepsilon n F = R T \ln k + R T \ln \frac{c_o}{c_i},$$

worin ε das gemessene Potential zwischen Elektrode und Lösung ist.

n ist die Anzahl Elektronen, welche nötig sind, um das Ion von einer niederen in eine höhere Oxydationsstufe überzuführen, d. h. $n = (i - o)$; F ist gleich 96600 coul.

k ist das Verhältnis, welches zwischen der höheren und der niederen Oxydationsstufe im Gleichgewichtszustande besteht. Es ist also das konstante Konzentrationsverhältnis zwischen höherer und niederer Oxydationsstufe, bei welchem die Tendenz der niederen Oxydationsstufe, in die höhere überzugehen, gleich ist der der höheren, in die niedere überzugehen, d. h. wo die Gesamttendenz der Oxydation und Reduktion gleich Null ist.

Ist das Konzentrationsverhältnis zwischen höherer und niederer Oxydationsstufe c_0/c_i gleich 1, d. h. sind die Konzentrationen einander gleich, dann gilt die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{R T}{n F} \ln k;$$

sind sie aber nicht gleich, so müssen wir das zweite Glied einführen, welches diese Konzentrationen enthält.

Für Thallium lautet die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{R T}{2 F} \ln k + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{c_0}{c_i}$$

$$\varepsilon_{25^0} = 0.029 \log k + 0.029 \log \frac{c_0}{c_i}.$$

Setzen wir $0.029 \cdot \log k = P$, dann erhalten wir den Ausdruck

$$\varepsilon = P + 0.029 \log \frac{c_0}{c_i}$$

und wenn wir die Konzentrationsverhältnisse $Tl^{\cdot}/Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ aus Tabelle 1 einsetzen, erhalten wir die Werte Columne P. Daraus können wir den Wert von k berechnen.

Wir erhalten dann als Gleichung für die Tendenz, von Thallion in Thalloion überzugehen, den Ausdruck:

$$\varepsilon_k \; (Tl^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Tl^{\cdot}) = 1.191 + 0.029 \log \frac{i}{o} \text{ Volt}.$$

Diese Gleichung wird nur richtig sein, wenn wir sowohl die Konzentration der Thalli- wie Thalloionen in der Lösung kennen.

Wenn also darin irgend welche komplexen oder undissoziierten Salze sind, so wird die Anzahl der Ionen nicht mit dem Thalliumgesamtgehalt übereinstimmen, welcher in der obigen Berechnung angenommen wurde.

Die Tendenz von Thallium, in Lösung zu gehen, berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\varepsilon\ (Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl) = -0.322^{1} + 0.058 \log o$$

und daraus können wir die Tendenz $\varepsilon\ (Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl)$, von Thallium in Thallisalz überzugehen, berechnen[2]; denn ist ε_1 die Tendenz

$$\varepsilon_1 = Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl\ (\text{Metall})$$
$$\text{und } \varepsilon_2 = Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl^{\cdot},$$

dann sei ε die Tendenz $Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl$ (Metall).

Die Arbeit, die bei Überführung von 1 Mol Thallo in Thalliummetall geleistet wird, ist

$$\varepsilon_1 \cdot F \text{ Volt coul.}$$

ebenso ist sie für 1 Mol Thalli in Thallo gleich

$$\varepsilon_2 \cdot 2F \text{ Volt coul.}$$

Die Arbeit, um 1 Mol Thalli in Thalliummetall überzuführen, mufs also gleich der Summe beider sein, d. h.

$$\varepsilon \cdot 3F = 2\ \varepsilon_2\ F + \varepsilon_1\ F$$

$$\varepsilon = \frac{2\ \varepsilon_2 + \varepsilon_1}{3}.$$

Daraus erhalten wir den Wert

$$\varepsilon\ (Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl_{\text{met}}) = 0.685 + \frac{0.058}{3} \log i.$$

In obiger Gleichung und in allen diesen Gleichungen bezeichnen i und o die Konzentrationen von Thalli- und Thallo-Ionen. Die Werte

[1] Neumann, *Ostw. Zeitschr.* **14**, 193.
[2] Luther, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 488.

von k und P sind unter der Annahme berechnet, dafs das Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ gleich ist dem Verhältnis

$$\frac{\text{Thallisalz}}{\text{Thallosalz}}.$$

Dafs diese Annahme richtig ist, wird aus Tabelle II ersichtlich, wo sich zeigen wird, dafs Verdünnung aufser im letzten Falle keinen Unterschied im Potential ausmacht, d. h. dafs das Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ von der Verdünnung unabhängig ist.

Der abweichende Wert der letzten Verdünnung kann vielleicht durch die geringe Thalliumkonzentration der Lösung erklärt werden, infolge deren nicht mehr genügende Depolarisation stattfindet. Oder man kann auch an eine Hydrolyse des Thallisalzes denken, welche eine Verminderung an Thalli-Ionen verursachen würde.

Uns scheint diese letztere Erklärung die wahrscheinlichere von beiden.

Tabelle II.

(HNO_3 = 0.413 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	Konzentration von $TlNO_3$ mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$	k	P
1	0.0336	0.0866	−0.8447	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
2	0.01681	0.0433	−0.8443	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
4	0.0084	0.0216	−0.8445	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
10	0.00336	0.00866	−0.8445	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
20	0.00168	0.00433	−0.8443	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193
200	0.000168	0.00043	−0.8417	1 : 2.57	$10^{41.13}$	1.193

Die angewandte Salpetersäure war 0.413 mol. — Darauf wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, in welchen die Salpetersäure 1.0 mol. war.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle III enthalten:

(S. Tabelle III, S. 16.)

Dafs die Werte für P und k nicht dieselben sind wie im letzten Falle, liegt jedenfalls an einem Unterschied in den Flüssigkeitsketten zwischen den verschieden sauren Lösungen.

Tabelle III.

(HNO_3 = 1 mol.)

Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	Konzentration von $TlNO_3$ mol.	EMK. gegen N/10 Kalom. Elektrode Volt	EMK. gegen 1 N. Wasserstoff (ber.) Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
0.0885	0.00108	−0.8841	−1 2211	81.9 : 1	$10^{40.18}$	1.165
0.0442	0.00108	−0.8786	−1.2156	40.9 : 1	$10^{40.24}$	1.167
0.0442	0.00216	−0.8754	−1.2124	20.4 : 1	$10^{40.49}$	1.174
0.0442	0.00432	−0.8690	−1.2060	10.2 : 1	$10^{40.52}$	1.175
0 0442	0.00864	−0.8593	−1.1963	5.1 : 1	$10^{40.52}$	1.175
0.0442	0.01726	−0.8516	−1.1886	2.56 : 1	$10^{40.56}$	1.176
0.0177	0.02175	−0.8366	−1.1736	1 : 1.23	$10^{40.56}$	1.176
0.0044	0.02175	−0.8173	−1.1543	1 : 4.9	$10^{40.49}$	1.174
0.0044	0.0435	−0.8085	−1.1455	1 : 9.9	$10^{40.49}$	1.174
0.0022	0.0435	−0.7995	−1.1365	1 : 19.8	$10^{40.49}$	1.174
0.0011	0.0435	−0.7900	−1.1270	1 : 39.5	$10^{40.44}$	1.173
0.00055	0.0435	−0.7800	−1.1170	1 : 79	$10^{40.42}$	1.172
				Mittelwert:	$10^{40.45}$	1.173

Die nächste Versuchsreihe wurde gemacht, um zu sehen, ob bei einem geringeren Überschufs an Salpetersäure Verdünnung einen Einflufs auf das Potential hatte, d. h. ob da irgend ein Komplexion oder eine undissoziierte Substanz zugegen war.

Es erwies sich als unmöglich, sehr verdünnte Säure zu benutzen, da Hydrolyse nach folgender Gleichung eintritt:

$$Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Es war aber möglich, noch die folgenden Messungen zu machen, in welchen die Konzentration der Salpetersäure 0.3 mol. war:

Tabelle IV.

(HNO_3 = 0.3 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl(NO_3)_3$ mol.	Konzentration von $TlNO_3$ mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
1	0.00884	0.00866	−0.8630	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199
2	0.00442	0.00433	−0.8630	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199
5	0.00175	0.00173	−0.8630	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199
10	0.00088	0.00086	−0.8630	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199
50	0.000176	0.000173	−0.8582	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199
100	0.000088	0.000086	−0.8522	1.02 : 1	$10^{41.35}$	1.199

Die Werte für $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ Verdünnung sind wahrscheinlich durch Hydrolyse zu erklären, oder wie im ersten Falle (Tabelle II) durch mangelhafte Depolarisation.

Aus den vorstehenden Werten können wir das Konzentrationsverhältnis berechnen, welches $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdot}$-Salz haben mufs, um mit Thalliummetall im Gleichgewicht zu sein. Das Gleichgewicht wird erreicht sein, wenn

$$\varepsilon\,(Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl_{met})$$

denselben Wert hat, wie

$$\varepsilon'\,(Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl_{met}),$$

d. h. wenn das Element

$$Tl_{met} \mid Tl^{\cdot} \mid Tl^{\cdots} \mid Tl_{met}$$

kein Potential zeigt.

Wir haben für $(Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl_{met})$ die Gleichung (s. o.)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{0.058}{1} \log^{*} o$$

und für $(Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl_{met})$

$$\varepsilon' = \varepsilon_2 + \frac{0.058}{3} \log\, i.$$

Beim Gleichgewicht ist $\varepsilon = \varepsilon'$.

Also:

$$\varepsilon_1 + \frac{0.058}{1} \log\, o = \varepsilon_2 + \frac{0.058}{3} \cdot \log\, i.$$

Sei nun die Konzentration der Thalloionen gleich 1, dann haben wir:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 + \frac{0.058}{3} \log\, i.$$

ε_1 und ε_2 sind bereits bekannt (S. 12).

$$-0.322 = 0.685 + \frac{0.058}{3} \log\, i$$

$$\log\, i = -52.2$$

$$i = 10^{-52.2}$$

Das heifst, dafs eine Thalliionenlösung von der Konzentration 1 durch überschüssiges Tl-Metall soweit reduziert wird, dafs Thallionen nur von der Konzentration $10^{-52.2}$ übrig bleiben.

Beim Studium des Thalliumnitrats zeigte es sich, dafs hier eine Methode nahe lag, um das Oxydationspotential des Sauerstoffes zu messen. Man kann nämlich eine Substanz durch Sauerstoff nur bis zu dem Punkte oxydieren, wo das Potential des Oxydationsgemisches und das des Sauerstoffes gleich sind. Und die Tatsache, dafs das Oxydationspotential des Thalliumnitrats (1.19 Volt) so nahe dem des Sauerstoffes (ca. 1.1 Volt) ist, legte den Gedanken nahe, dafs es möglich sein würde, Thallonitrat durch Sauerstoff zu oxydieren, bis das Potential des Gemisches $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ sich nicht mehr änderte, d. h. bis das Thalli-Thallo-Gemisch den Wert des Sauerstoffpotentials erreicht hatte.

Dann hätten wir, indem wir das Potential dieses Gemisches mafsen, direkt das Sauerstoffpotential.

Wir könnten auch die Lösung analysieren und aus dem Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ die Oxydationskraft des Sauerstoffs in Volt berechnen.

Wenn wir für Sauerstoff den Wert -1.14 Volt[1] annehmen, können wir das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot} : Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ berechnen, welches dem Gleichgewicht entspricht:

$$1.14 = 1.191 + \frac{0.058}{2} - \log \frac{i}{o}.$$

Setzen wir die Thallokonzentration gleich 1, dann ist

$$\log i = -1.75 \text{ also: } i = 10^{-1.75} = \frac{1}{56.2}.$$

Das würde die Menge Thallinitrat sein, welches mit 1 n. Thallonitrat bei Gegenwart von Sauerstoff unter atmosphärischen Druck und in einer 1 n. H-Ionenlösung im Gleichgewicht ist.

Dafs Sauerstoff nicht direkt einwirkt, wurde durch einen Versuch festgestellt, aber in Gegenwart von Platin unter bestimmten Bedingungen[2] fand die Oxydation statt und der Wert des Sauerstoffpotentials stimmte mit dem von Bose erhaltenen Wert überein.

Brom hat das Potential 1.098 Volt.[3] Das sollte auf dieselbe Weise wie das Sauerstoffpotential mefsbar sein, indem man Thallo-

[1] Bose, *Z. anorg. Chem.* **30**, 406.

[2] s. w. u.

[3] Boericke, Doktor-Diss., Dresden 1904. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905).

nitrat mit Brom bis zu einem Gleichgewicht partiell oxydiert. Da aber Brom, wenn es oxydierend wirkt, Bromionen bildet, die wie unten gezeigt werden wird, Thalliionen weitgehend zu Komplexen addieren, so geht praktisch alles Thallo in den Thallikomplex über.

Der Unterschied zwischen dieser und der Sauerstoffbestimmung liegt also darin, dafs wir beim Sauerstoff ein Anion haben, welches die gebildeten Thalliionen nicht addiert. Die Angabe, dafs Thallobromid zu Thallibromid durch Hinzufügen von Brom oxydiert wird,[1] so dafs nur eine kleine Menge von Thallo übrig bleibt, erklärt sich aus dem Gesagten, trotzdem es unmöglich scheint, wenn man die Potentiale betrachtet. In Formeln stellt sich dies folgendermafsen dar:

$$Br_2 \longrightarrow Br' = + 1.098,$$

und

$$Tl''' \longrightarrow Tl^{\cdot} = + 1.191.$$

Wenn Thalli in Thallo übergeht, so mufs es 2 negative Elektronen aufnehmen, d. h.

$$Tl''' + 2\ominus = Tl^{\cdot}.$$

Ebenso wenn Brom ionisiert wird, mufs es auch negative Elektronen aufnehmen:

$$Br_2 + 2\ominus = 2\ Br'.$$

Bringe ich beide Systeme in eine Lösung, so ist es klar, dafs nicht beide Reaktionen gleichzeitig stattfinden können, denn sonst würden wir keine Neutralität an Elektronen haben, so dafs eine der Reaktionen zurückgedrängt werden mufs, bis ihre Tendenz gleich der der anderen ist. Dies Gleichgewicht wird erreicht, wenn

$$Tl''' \longrightarrow Tl^{\cdot} = + 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl'''}{Tl^{\cdot}}$$

gleich ist

$$Br_2 \longrightarrow Br' = + 1.098 + 0.058 \log \frac{Br_2}{Br'};$$

oder wenn die Konzentration von reinem Br_2 gleich 1 gesetzt wird:

$$Br_2 \longrightarrow Br' = + 1.098 - 0.058 \log Br'.$$

[1] Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie.

$$\text{Dann ist} \quad 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl'''}{Tl^{\cdot}} = 1.098 - 0.058 \log Br'$$

$$- \frac{0.093 \cdot 2}{0.058} = \log \frac{Tl'''}{Tl^{\cdot}} + \log (Br')^2$$

$$= - \frac{0.186}{0.058} = \log \frac{Tl'''. (Br')^2}{Tl^{\cdot}} .$$

$Tl^{\cdot}.Br' = L$ ist das Löslichkeitsprodukt von Thallobromid, wenn wir festes Thallobromid als Bodenkörper haben. Es ergibt:

$$\frac{- 0.186}{0.058} = \log \frac{Tl''' (Br')^3}{L}$$

$$\frac{- 0.186}{0.058} + \log L = \log Tl''' \cdot (Br')^3$$

$$Tl''' \cdot (Br')^3 = 10^{\left(\frac{-0.186}{0.058} + \log L\right)}.$$

Die Löslichkeit des Thallobromids ist gefunden worden zu[1]

$$2.10^{-3} \text{ n. bei } 25^0$$
$$L = 4 \cdot 10^{-6} = 10^{-5.4},$$

so dafs wir haben

$$Tl'''. (Br')^3 = 10^{-3.2-5.4} = 10^{-8.6}.$$

Wir ersehen daraus, dafs, wenn wir eine 1 norm. Bromionenlösung und Sättigung an TlBr haben, wir nur $10^{-8.6}$ n. Tl'''-Ionen haben. Wenn daher eine Oxydation mit Brom tatsächlich erfolgt, so mufs eine starke Komplexbildung stattfinden, welche die Thalli-Ionenkonzentration so klein macht. Das ist augenscheinlich der Fall; denn es sind viele Komplexe bekannt, mindestens ist einer von ihnen qualitativ gemessen, und es hat sich gezeigt, dafs er nur 10^{-18} Tl''' [2] in gesättigter Lösung enthält.

Die obige Gleichung kann noch modifiziert werden, wenn man noch das Komplexsalz

$$TlBr_3 3 TlBr$$

berücksichtigt; dann müssen wir das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes einführen, d. h. $Tl''' \times (Br')^6 = L_1$.

[1] Goodwin, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 649.

[2] s. w. u.

Dafs Thallium kein Thallijodid bilden kann, ist aus folgenden Potentialen ersichtlich:

$$Tl''' \rightarrow Tl' = 1.191 \text{ Volt}$$
$$J_2 \rightarrow J' = 0.663 \text{ Volt.}$$

Jedoch ist dieses nicht ganz wörtlich zu nehmen; etwas, wenn auch nur aufserordentlich wenig, Thalli mufs gebildet werden.

Thallium-Sulfate.

Ähnliche Versuche wie mit Nitrat wurden mit Thallium-Sulfat gemacht. In den ersten Versuchsreihen haben wir einen Überschufs an Säure von 0.2259 mol. Die Zahlen waren ebenso konstant wie im Falle des Nitrats und folgen in

Tabelle V.

(H_2SO_4 = 0.2259 mol.)

Konzentration von $Tl_2(SO_4)_3$ mol.	Konzentration von Tl_2SO_4 mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	EMK. gegen 1 N. Wasserstoff (ber.) Volt	Verhältnis Tl'''/Tl'	k	P
0.01216	0.000275	−0.8626	−1.1996	44.2 : 1	$10^{39.78}$	1.152
0.01216	0.000550	−0.8570	−1.1940	22.1 : 1	$10^{39.83}$	1.155
0.01216	0.0011	−0.8502	−1.1872	11.0 : 1	$10^{39.89}$	1.157
0.00811	0.0011	−0.8462	−1.1832	7.37 : 1	$10^{39.93}$	1.158
0.00811	0.0022	−0.8381	−1.1751	3.68 : 1	$10^{39.93}$	1.157
0.00486	0.0088	−0.8133	−1.1503	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.158
0.00405	0.0110	−0.8086	−1.1456	1 : 2.7	$10^{39.93}$	1.157
0.00162	0.0165	−0.7910	−1.1280	1 : 10.2	$10^{39.89}$	1.157
0.00081	0.0165	−0.7820	−1.1190	1 : 20.3	$10^{39.89}$	1.157
0.00040	0.0220	−0.7696	−1.1066	1 : 55	$10^{39.89}$	1.157
				Mittelwert:	$10^{39.88}$	1.156

Um den Einfluſs des Überschusses an Säure und den der Verdünnung auf P und k zu sehen, wurden die folgenden Messungen gemacht.

In der nächsten Tabelle war die Schwefelsäure 0.2259 mol.

(S. Tabelle VI, S. 22.)

Hier wie bei den anderen Fällen zeigen die gröfsten Verdünnungen einen von den anderen abweichenden Wert, aber in der entgegen-

Tabelle VI.

(H_2SO_4 = 0.2259 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl_2(SO_4)_3$ mol.	Konzentration von $Tl_2(SO_4)$ mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
1	0.00972	0.0176	−0.8133	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
2	0.00486	0.0088	−0.8133	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
4	0.00243	0.0044	−0.8133	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
10	0.00097	0.00176	−0.8133	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
20	0.00048	0.00088	−0.8132	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157
200	0.000048	0.000088	−0.8069	1 : 1.8	$10^{39.89}$	1.157

gesetzten Richtung, als zu erwarten war, wenn eine weitere Dissoziation des Komplexes stattgefunden hätte, und dieses mufs infolgedessen wie im Falle des Nitrats erklärt werden.

Die nächste Tabelle wurde mit einem Überschufs an Schwefelsäure gemessen von 0.09037 mol.

Tabelle VII.

(H_2SO_4 = 0.09037 mol.)

Verdünnung	Konzentration von $Tl_2(SO_4)_3$ Mol.	Konzentration von $Tl_2(SO_4)$ Mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
1	0.00486	0.00884	−0.8283	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
2	0.00243	0.00442	−0.8288	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
4	0.00121	0.00221	−0.8289	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
5	0.00097	0.0017	−0.8287	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
10	0.00048	0.00088	−0.8288	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
20	0.00024	0.00044	−0.8280	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
50	0.000097	0.00017	−0.8275	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163
100	0.000048	0.000088	−0.8255	1 : 1.8	$10^{40.11}$	1.163

Daraus ist ersichtlich, dafs wenn wir die Konzentration der Schwefelsäure immer weiter vermindern, der Wert der Konstanten sich dem von Thalliumnitrat nähert, so dafs wir auch in diesem Falle annehmen können, dafs wir es mit Lösungen zu tun haben, welche vollkommen dissoziiert sind und keinen Komplex enthalten.

Die Unterschiede zwischen den Messungen mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure sind auf die Flüssigkeitsketten zu schieben.

Wegen der Hydrolyse ist es unmöglich, mit der Verdünnuug der Schwefelsäure noch weiter zu gehen.

Diese ist hier nicht so grofs wie beim Nitrat, aber die Verdünnung hat denselben Einflufs wie dort, wie die Gleichung zeigt:

$$H_2O + \underbrace{Tl_2(SO_4)_3}_{a} \rightleftarrows 2Tl(OH)_3 + \underbrace{3H_2SO_4}_{b}$$

$$a = Kb^3.$$

Thalliumchloride.

Analoge Versuche wurden mit den Chloriden gemacht. Diese Versuche müssen in Anbetracht der geringen Löslichkeit von Thalliumchlorür, und da sich ein Doppelsalz $TlCl_3.3TlCl$ bildet, welches noch unlöslicher ist als Thalliumchlorür, in relativ verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Trotzdem sind die Resultate sehr konstant aufser in den äufserst verdünnten Lösungen.

Die Anfangswerte waren, wie vorhin erwähnt, nicht übereinstimmend, aber in den meisten Fällen fielen nach einer halben Stunde beide Werte zusammen und blieben dann konstant für 24 Stunden; länger wurden sie nicht gemessen. In den verdünntesten Lösungen hielt die Konstanz der Werte mindestens 6 Stunden an.

Die Resultate der Tabelle VIII wurden in Gegenwart von 0.1901 mol. HCl erhalten.

Tabelle VIII.

(HCl = 0.1901 mol.)

Konzentration von $TlCl_3$ mol.	TlCl mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	EMK. gegen 1 N. Wasserstoff (ber.) Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{...}$	k	P
0.01531	0.000161	−0.5464	−0.8834	95 : 1	$10^{28.48}$	0.826
0.01531	0.000322	−0.5411	−0.8781	47.5 : 1	$10^{28.59}$	0.829
0.01531	0.000483	−0.5373	−0.8743	31.8 : 1	$10^{28.63}$	0.830
0.01531	0.000805	−0.5311	−0.8681	19.0 : 1	$10^{28.69}$	0.832
0.00765	0.001127	−0.5150	−0.8520	6.8 : 1	$10^{28.53}$	0.827*
0.00382	0.00322	−0.4925	−0.8295	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
0.00152	0.00322	−0.4815	−0.8185	1 : 2.1	$10^{28.55}$	0.828*
0.00019	0.00322	−0.4569	−0.7939	1 : 16.9	$10^{28.55}$	0.828
0.00009	0.00322	−0.4447	−0.7817	1 : 33.8	$10^{28.48}$	0.826*
0.000045	0.00322	−0.4370	−0.7740	1 : 67.6	$10^{28.52}$	0.827*
				Mittelwert:	$10^{28.55}$	0.828

Die mit einem Stern bezeichneten Versuche waren an Doppelsalz übersättigt, und dieses kristallisierte, nachdem die Messungen gemacht waren, aus.

Die Lösung der gemischten Chloride ist augenscheinlich komplex, was aus dem Betrag ersichtlich, um welchen dieser P-Wert sich von dem der Nitrate unterscheidet.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe mit geringerem Überschufs an Salzsäure gemacht, um den Einflufs auf P und k festzustellen. Der Wert von HCl war 0.1053 mol. (S. Tabelle IX).

Die obigen Resultate zeigten, dafs in der Mischung der Chloride das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ infolge der Komplexität der Salze näher am Reduktionsende der Spannungsreihe liegt als bei den Nitraten und Sulfaten. Das bedeutet, dafs Thallichlorid eine viel gröfsere Neigung zur Komplexbildung hat, als Nitrat und Sulfat. Das steht im Einklang mit der Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer.[1]

Tabelle IX.

($HCl = 0.1053$ mol.)

Konzentration von $TlCl_3$ mol.	TlCl mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	EMK. gegen 1 N. Wasserstoff (ber.) Volt	Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$	k	P
0.0087	0.00008	−0.5770	−0.9140	108 : 1	$10^{-29.48}$	0.855
0.0087	0.000161	−0.5723	−0.9093	54.0 : 1	$10^{-29.62}$	0.859
0.0087	0.000322	−0.5650	−0.9020	27.0 : 1	$10^{-29.66}$	0.860
0.0087	0.000644	−0.5570	−0.8940	13.5 : 1	$10^{-29.66}$	0.860
0.0087	0.00161	−0.5462	−0.8832	5.4 : 1	$10^{-29.73}$	0.862
0.0087	0.00322	−0.5393	−0.8763	2.7 : 1	$10^{-29.76}$	0.863
0.00696	0.00322	−0.5334	−0.8704	2.16 : 1	$10^{-29.69}$	0.861
0.00174	0.00322	−0.5150	−0.8520	1 : 1.85	$10^{-29.66}$	0.860
0.00087	0.00322	−0.5043	−0.8410	1 : 3.7	$10^{-29.55}$	0.857
0.00043	0.00322	−0.4955	−0.8325	1 : 7.4	$10^{-29.59}$	0.858
0.00021	0.00322	−0.4875	−0.8245	1 : 14.8	$10^{-29.59}$	0.858
				Mittelwert:	$10^{-29.63}$	0.859

Mit Abnahme der Konzentration der Salzsäure nähert sich die Konstante P dem Wert für Nitrat. Das hat wahrscheinlich zwei Gründe:

1. die Flüssigkeitskette;

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 453.

2. die weitere Dissoziation des undissoziierten Salzes infolge von Verschwinden einer gewissen Menge von Chlorionen.

Die Chlorionen sind im Gleichgewicht mit Thalli- und Thallionen. Wenn wir also eine geringere Konzentration von HCl haben, so liefert diese eine entsprechend geringere Chlorionenkonzentration. Dieses wird kompensiert dadurch, dafs undissoziiertes Thalliumsalz dissoziiert, um das Gleichgewicht wieder herzustellen.

Die folgenden Zahlen sind durch Verdünnungen erhalten. In diesen, wie in allen anderen Verdünnungsversuchen, ist die Konzentration der Säure konstant gehalten; und aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dafs keine Tendenz zu weiterer Dissoziation bei fortschreitender Verdünnung vorliegt, dafs wir aber, je verdünnter die Säure ist, desto näher zum Nitrat-Wert kommen.

In Tabelle X war HCl = 0.1901 mol.

Tabelle X.

(HCl = 0.1901 n.)

Verdünnung	Konzentration von $TlCl_3$ mol.	Konzentration von TlCl mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
1	0.00382	0.00322	−0.4925	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
2	0.00191	0.00161	−0.4921	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
4	0.00095	0.00080	−0.4919	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
5	0.00076	0.00064	−0.4920	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
10	0.00038	0.00032	−0.4915	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
20	0.00019	0.00016	−0.4910	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
50	0.000076	0.000064	−0.4911	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827
100	0.000038	0.000032	−0.4863	1.18 : 1	$10^{28.52}$	0.827

Die Messungen von Tabelle XI waren in 0.02376 mol. Salzsäure gemacht.

(Siehe Tabelle XI, S. 26.)

Die obigen Zahlen waren nicht so konstant wie die andern und nur reproduzierbar innerhalb ± 0.001 Volt.

Das Doppelsalz $TlCl_3.3TlCl$ wurde jetzt untersucht. Es wurde hergestellt durch Mischen von Thallo- und Thallichlorid.

Die Lösung wurde abgedampft, und die heifse Lösung von den gelben Kristallen abfiltriert. Diese wurden durch Waschen mit ganz verdünnter Salzsäure gereinigt und dann aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Tabelle XI.

(HCl = 0.02346 n.)

Verdünnung	Konzentration von $TlCl_3$ mol.	Konzentration von TlCl mol.	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P
1	0.00382	0.00322	−0.5990	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
2	0.00191	0.00161	−0.5981	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
4	0.00095	0.00080	−0.5979	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
5	0.00076	0.00064	−0.5988	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
10	0.00038	0.00032	−0 5982	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0 934
20	0.00019	0.00016	−0.5965	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
50	0.000076	0.000064	−0.5960	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934
100	0.000038	0.000032	−0.5960	1.18 : 1	$10^{-32.21}$	0.934

In diesen wurde Thalli-, Chlor- und Gesamtthalliumgehalt nach der gewöhnlichen, vorhin beschriebenen Methode analysiert und folgende Resultate erhalten:

	Gefunden:	Ber. für $TlCl_3 3TlCl$:
$Tl^{.}$	19.87 %	19.82 %
Tl (ges.)	79.01 „	79.33 „
Cl	20.54 „	20.66 „

Da das Salz in reinem Wasser hydrolysiert ist, so würde es in ganz verdünnter Salzsäure 0.002168 mol. gelöst, um eine bei 25 ° gesättigte Lösung zu erhalten. Die Löslichkeit wurde zu 0.00333 mol. durch Abdampfen in einem Platintiegel bestimmt.

Diese Lösung wurde gemessen und mit Salzsäure von der oben angegebenen Stärke verdünnt.

Es wurden folgende Verdünnungen gemessen:

Tabelle XII.

(HCl = 0.002168 n.)

Verdünnung	Konzentration von $TlCl_3$	TlCl	$TlCl_3 \cdot 3TlCl$	EMK gegen N/10 Kalomel Elektrode V.	Verhältnis $Tl^{...}/Tl^{.}$	k	P	Kz. $Tl^{...}$ ber. aus $Tl^{...})NO_3)_3$
Gesättigte	0.00333	0.00999	0.00333	− 0.6220	1 : 3	0.972	$10^{33.48}$	$10^{-10.07}$
$^1/_2$ Ges.	0.00166	0.00499	0.00166	−0.6399	1 : 3	0.990	$10^{34.14}$	$10^{-9.68}$
$^1/_5$ Ges.	0.00066	0.00199	0.00066	−0.6556	1 : 3	1.006	$10^{34.68}$	$10^{-9.56}$
$^1/_{10}$ Ges.	0.00033	0.00099	0.00033	−0.6652	1 : 3	1.016	$10^{35.02}$	$10^{-9.51}$
$^1/_{50}$ Ges.	0.000066	0.000199	0.000066	−0.6750*	1 : 3	1.026	$10^{35.38}$	$10^{-9.87}$
$^1/_{100}$ Ges.	0.000033	0.000099	0.000033	− 0.6740*	1 : 3	1.024	$10^{35.36}$	$10^{-9.85}$

Die zweiten Messungsreihen für dieses Komplexsalz wurden in 0.00069 molarer HCl gemacht.

Die stärksten Lösungen, die gemessen wurden, waren bei 25° gesättigt und enthielten 0.00354 mol. des Salzes.

Tabelle XIII.

(HCl = 0.00069 n.)

Verdünnung	Konzentration von $TlCl_3$	$TlCl$	$TlCl_3 . 3TlCl$	EMK gegen N/10 Kalomel Elektrode V.	Verhältnis $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$	k	P	$Tl^{\cdots}$ ber. aus $Tl^{\cdots}/Tl^{\cdot}$ Nitrat
Gesättigte	0.00354	0.01062	0.00354	−0.6272	1 : 3	0.977	$10^{33.67}$	$10^{-9.80}$
$^1/_2$ Ges.	0.00177	0.00531	0.00177	−0.6472	1 : 3	0.997	$10^{34.38}$	$10^{-9.41}$
$^1/_5$ Ges.	0.00070	0.00212	0.00070	−0.6710	1 : 3	1.021	$10^{35.21}$	$10^{-8.98}$
$^1/_{10}$ Ges.	0.00035	0.00106	0.00035	−0.6835	1 : 3	1.033	$10^{35.61}$	$10^{-8.86}$
$^1/_{50}$ Ges.	0.00007	0.000212	0.00007	−0.7035	1 : 3	1.053	$10^{36.31}$	$10^{-8.88}$
$^1/_{100}$ Ges.	0.000035	0.000106	0.000035	−0.7050*	1 : 3	1.055	$10^{36.39}$	$10^{-9.11}$

Es scheint, als ob man eine Komplexkonstante aus den Zahlen der Tabellen XII und XIII ausrechnen könnte, aber das erwies sich als unmöglich.

Das liegt wahrscheinlich daran, dafs mehrere Komplexe zugegen sind, wie solche auch in der Literatur bekannt sind.[1] Denn obgleich wir nur von einem solchen ausgegangen sind, müssen sie alle in der Lösung vorhanden sein, um ihr Gleichgewicht herzustellen, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen.

Von den obigen Resultaten waren die mit Sternen bezeichneten nicht so konstant, wie die ersten Werte.

Es zeigt sich hier, dafs die Verdünnung die Menge Thalliionen vermehrt, und in den Versuchen mit den verdünntesten Lösungen zeigt sich ebenso wie bei Nitrat und Sulfat eine Tendenz der Werte zurückzugehen.

Der Wert für Thalliionen berechnet sich aus folgender Gleichung

$$\varepsilon = +1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}$$

in welcher vorausgesetzt ist, dafs das in der Lösung enthaltene Thallosalz vollständig dissoziiert ist.

[1] Dammer, Handbuch.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs die Thalliionenkonzentration mit der Verdünnung wächst. Das sieht man aber noch besser, wenn man die Konzentration des $TlCl_3$ mit der berechneten Thalliionenkonzentration vergleicht:

Tabelle XIV.

Aus Tabelle XII			Aus Tabelle XIII		
$TlCl_3$	$Tl^{\cdots}$ (ber.)	$TlCl_3/Tl^{\cdots}$ Verhältnis	$TlCl_3$	$Tl^{\cdots}$ (ber.)	$TlCl_3/Tl^{\cdots}$ Verhältnis
$10^{-2.48}$	$10^{-10.07}$	$1 : 10^{-7.59}$	$10^{-2.45}$	$10^{-9.80}$	$1 : 10^{-7.35}$
$10^{-2.78}$	$10^{-9.68}$	$1 : 10^{-6.9}$	$10^{-2.75}$	$10^{-9.41}$	$1 : 10^{-6.66}$
$10^{-3.18}$	$10^{-9.58}$	$1 : 10^{-6.3}$	$10^{-3.15}$	$10^{-8.98}$	$1 : 10^{-5.83}$
$10^{-3.48}$	$10^{-9.51}$	$1 : 10^{-6.03}$	$10^{-3.45}$	$10^{-8.86}$	$1 : 10^{-5.41}$
$10^{-4.18}$	$10^{-9.87}$	$1 : 10^{-5.69}$	$10^{-4.15}$	$10^{-8.88}$	$1 : 10^{-4.75}$
$10^{-4.48}$	$10^{-9.85}$	$1 : 10^{-5.37}$	$10^{-4.45}$	$10^{-9.11}$	$1 : 10^{-4.66}$

Aus den Potentialen der gesättigten $TlCl_3.3TlCl$-Lösungen ist es möglich, den Druck des darin enthaltenen Chlors zu berechnen. Eine solche Bestimmung ist nur möglich, wenn wir eine sichere Kenntnis der Konzentration der verschiedenen Faktoren in den festen Salzen haben. Dieser Fall ist hier realisiert.

Wir haben eine gesättigte Lösung des Komplexes in einer Salzsäure von bekannter Konzentration, und da die feste Substanz im Gleichgewicht mit der Lösung ist in bezug auf ihre Löslichkeit, so mufs sie auch in allen anderen Beziehungen mit ihr im Gleichgewicht sein, d. h. wenn wir das Potential der Lösung messen, kennen wir das Potential der festen Phase, mit welcher sie im Gleichgewicht ist, und dieses Potential kann dann, wie wir zeigen werden, benutzt werden, um den Chlordruck im Komplex zu bestimmen.

Hätten wir irgend einen der anderen Komplexe als feste Phase, dann würde der gemessene Chlordruck derjenige des betreffenden Komplexes sein.

Wenn ein Chloratom in den Ionenzustand übergeht, dann haben wir die Gleichung

$$Cl + \ominus = Cl' \qquad (1)$$

Die Chloratome gehorchen der Gleichung

$$Cl_2 \prec \succ 2Cl.$$

Daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz $k\,Cl_2 = (Cl)^2$. (2)

Nun findet der Übergang von $Cl \longrightarrow Cl'$ mit einer Tendenz statt, die durch die Gleichung gegeben ist

$$Cl \longrightarrow Cl' = A + 0.058 \log \frac{Cl}{Cl'}.$$

Hierein setzen wir den Wert von Chlor aus Gleichung (2)

$$Cl \longrightarrow Cl' = A + 0.058 \log \frac{\sqrt{k' Cl_2}}{Cl'} = A' + 0.058 \log \frac{\sqrt{Cl_2}}{Cl'}.$$

Die Konstante A′ ist durch den Versuch bestimmt. Sie ist in dem Potential $Cl_2 \longrightarrow Cl'$ gegeben, welches gegen eine normal Chlorionenlösung gemessen und zu 1.350 Volt gefunden[1] wurde, so dafs wir jetzt die Gleichung haben

$$Cl \longrightarrow Cl' = 1.350 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log Cl'.$$

Dieser Ausdruck ist gleich mit dem Potential der gesättigten $TlCl_3 3\,TlCl$ Lösung, so dafs wir, wenn wir die elektromotorische Kraft der $Tl''' \mid Tl'$-Kette für diesen Komplex, als die Tendenz des Chlors in Chlorionen überzugehen, einsetzen, wir den Chlordruck des Komplexes berechnen können

$$0.958\,^{2} = 1.350 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log Cl'.$$

Der Komplex ist in 0.00217 mol. Salzsäure gelöst, so dafs wir die Chlorionenkonzentration als ungefähr ebenso grofs annehmen können.

Dann haben wir:

$$0.958 = 1.350 + 0.058 \log \sqrt{Cl_2} - 0.058 \log \cdot 00217 -$$

$$-9.41 = -\frac{0.546}{0.058} = \log \sqrt{Cl_2}$$

$$Cl_2 = 10^{-18.8}.$$

Das zeigt, dafs der Chlordruck in dem Komplex sehr klein ist und dafs der Komplex sich sehr leicht chlorieren lassen wird, was sich in der Tat auch als richtig erwies. Wir können auch den

[1] Boericke, Doktor-Diss.. Dresden 1904.

[2] S. Tabelle XII.

Chlordruck im Komplex berechnen, wenn dieses in 0.00069 mol. Salzsäure gelöst ist, dann haben wir die Gleichung:

$$0.963 = 1.350 + 0.058\ \sqrt{Cl_2^-} - 0.058\ \log\ 0.0007 = 10^{-19.6} = Cl_2.$$

Die Oxydationswirkungen von Sauerstoff und Chlor stehen nicht in dem Verhältnis, das man aus ihren Potentialen erwarten sollte.

Chlor oxydiert viel mehr, als aus seinem Potential zu schliefsen ist. Das ist verhältnismäfsig leicht zu erklären.

Betrachten wir die Gleichung

$$Tl^{\cdot} + Cl_2 \rightleftarrows Tl^{\cdot\cdot\cdot};$$

wenn wir z. B. Thallochlorid oxydieren, dann wird Thallichlorid gebildet, und wenn alle Vorgänge in der Gleichung dargestellt wären, würden wir ein Gleichgewicht haben, welches durch $a\,b^2 = k\,c$ dargestellt ist, wo a, b und c die Konzentrationen von Thallo, Chlor und Thalliionen sind.

Daraus ersehen wir, dafs je mehr die $TlCl_3$-Konzentration wächst, desto langsamer die Reaktion vor sich geht. Aber das geschieht hier nicht, denn das Thallichlorid ist komplex, und folglich bleibt die Thalliionenkonzentration immer klein. Die Reaktion wird also nicht gehindert. Dazu kommt, dafs wir nur sehr wenig Chlorionen in der Lösung haben, da sie sofort durch die Thalliionen in den Komplex übergeführt werden.

Chlor oxydiert also mehr als sein Potential zeigt, weil das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \mid Tl^{\cdot}$ konstant sein mufs, nämlich gleich dem Gleichgewichtswerte. Da nun die Thalliionenkonzentration durch Komplexbildung vermindert wird, mufs entsprechend auch die Thalloionenkonzentration kleiner werden, und ein grofser Teil der Substanz wird oxydiert.

Hätte das Thalli keinen Komplex gebildet, dann würde das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \mid Tl^{\cdot}$ dasselbe sein, aber dann würde alles Thallo, das oxydiert ist, im Thalliteil des Konzentrationsverhältnisses $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \mid Tl^{\cdot}$ zum Vorschein kommen und würde nicht als undissoziiert der Reaktion entzogen sein. Das Gleichgewicht würde also erreicht sein, bevor wir ebensoviel oxydiert hätten wie früher.

Die Schlufsreihe der Versuche besteht in einer qualitativen Untersuchung über die Komplexität verschiedener Thalliumsalze in Lösung.

Die dabei angewandte Methode ist folgende: Einer $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdot}$ Lösung, deren Potential und Zusammensetzung genau bekannt war, wurden äquivalente Mengen verschiedener Kaliumsalze zugewogen und das Potential bestimmt.

Auf diese Weise war es möglich festzustellen, ob die verschiedenen Salze eine gröfsere oder geringere Neigung hatten, oxydiert zu werden als die ursprüngliche Lösung. Die angewandte Lösung war eine Mischung von 0.00348 mol. $TlCl_3$ mit 0.000644 mol. TlCl in Gegenwart von 0.0421 mol. HCl, zu der die folgenden Salze in den angegebenen Mengen hinzugefügt wurden.

Tabelle XV.

(Säuregehalt = 0.0421 n.)

Gemischte Lösung enthielt	EMK. gegen N/10 Kalomel Elektrode Volt	Konzentration $Tl^{\cdot}$ mol.	Konz. $Tl^{\cdots}$ (ber.)
$TlCl_3$ + TlCl	−0.592	0.000644	$10^{-12.22}$
+ Natriumtartarat N/10	−0.561	0.000644	$10^{-13.2}$
+ Natriumacetat N/5	−0.524	0.000644	$10^{-14.57}$
+ Kaliumcyanat N/10	−0.508	0.000644	$10^{-15.12}$
+ Kaliumoxalat N/5	−0.429	0.000644	$10^{-17.85}$
+ Kaliumbromid N/10	−0.415	>0.000644	$>10^{-18.33}$
+ Kaliumnitrit N/5	−0.340	0.000644	$10^{-20\,91}$
+ Kaliumjodid N/10	−0.328	>0.000644	$>10^{-22}$
+ Kaliumthiocyanat N/5	−0.267	0.000644	$10^{-23.43}$
+ Kaliumsulfit N/5	−0.005	0.000644	$10^{-32.46}$
+ Kaliumcyanid N/5	+0.028	0.000644	$10^{-33.61}$
+ Kaliumthiosulfat N/5	+0.2106	0.000644	$10^{-38.83}$

Aufser den oben angegebenen Salzen wurden noch untersucht KJO_3, KJO_4 und K_2CO_3, aber in den beiden ersten Fällen lag das Potential über $TlCl_3$ | TlCl und im Falle von K_2CO_3 fiel sofort Hydroxyd aus. Im Falle des Bromids, das in obiger Tabelle enthalten ist, fiel ein schwacher Niederschlag von Bromiddoppelsalz aus. Bei Anwendung von Thiocyanat fiel nach kurzer Zeit Hydroxyd aus.

Beim Jodid zeigte sich ein Niederschlag von Jod und TlJ, die Lösung war also an TlJ und Jod gesättigt und das Potential würde also das Jodpotential sein und gleichzeitig das von $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdot}$, da Gleichgewicht vorhanden ist.

Es zeigt sich, dafs Thiosulfat, Cyanid und Sulfid sehr stark komplex sind; das steht im Einklang mit einer Angabe von Euler.[1] Er mafs den Thallothiosulfatkomplex und fand, dafs in einer an Komplexsalz $Na_3Tl(S_2O_3)_2$ 0.05 molaren Lösung $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol. = $10^{-3.61}$ Thalloionen waren.

Wenn wir nun, anstatt die Thalloionenkonzentration zu 0.000644 d. h. $10^{-3.191}$, wie in Tabelle XV, den Eulerschen Wert nehmen, dann ergibt sich als Thalliionenkonzentration im Doppelsalz $10^{-39.2}$ mol.

Die Werte für Thalliionen in Tab. XV sind aus der Gleichung berechnet

$$\varepsilon = 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}},$$

wo Thallo als vollkommen dissoziiert angenommen ist.

Das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdots} \mid Tl^{\cdot}$ würde dasselbe sein wie in Tabelle XV, selbst wenn das Thallosalz nicht vollkommen dissoziiert wäre. Wie aus der obigen Gleichung zu sehen ist.

Bekanntlich ist, wenn wir zwei Oxydationsstufen haben und eine von ihnen komplex ist, diese immer die höhere; sind jedoch beide komplex, dann ist die höhere die komplexere von beiden.[2]

Hydrolyse von Thalliumnitrat.

Die Schwierigkeit, die sich bei der Verdünnung von Thalliumnitrat gezeigt hatte infolge des Ausfallens von Thalliumhydroxyd, führte zu der Untersuchung der Reaktion, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Tl(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Die in der Lösung befindliche $Tl(OH)_3$ Menge können wir vernachlässigen; denn es zeigte sich, dafs 100 ccm der Lösung, mit Thallihydroxyd geschüttelt und zur Trockne eingedampft, eine ganz minimale praktisch unwägbare Menge von Thalliumhydroxyd ergab.

Wir können also die Gleichung schreiben:

$$a = k(b)^3,$$

[1] Euler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1707.

[2] Abegg und Bodländer, *Z. anorg. Chem.* **20**. 453.

wo a und b die Konzentration von $Tl(NO_3)_3$, resp. HNO_3 in der Lösung sind.

Die angewandte Methode war folgende: Entweder wurde Thalliumnitrat und Wasser oder Thalliumhydroxyd und Salpetersäure bei 25° im Thermostaten zwei Tage lang geschüttelt, nach welcher Zeit sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Dann wurden die Flaschen im Thermostaten hängen gelassen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte und darauf eine bestimmte Menge abpipettiert und folgendermafsen analysiert:

Zuerst wurde mit Natronlauge titriert und Phenolphtalein als Indikator benutzt. Dieses ergab den Gesamtsäuregehalt, d. h. die freie und an Thallium gebundene Säure; dann wurde die titrierte Lösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, um das Hydroxyd, welches sich gebildet hatte, zu lösen. Darauf wurde die Lösung verdünnt, so dafs die vorhandene Salpetersäure keinen oder nur einen sehr kleinen Einfluſs auf die Bestimmung des Thallium haben konnte. Das Thallium wurde durch Hinzufügen von Jodkalium und Titrieren des dabei frei werdenden Jods durch Thiosulfat bestimmt,

Die Resultate sind in Tabelle XVI gegeben.

Tabelle XVI.

Versuch	Gesamtkonz. HNO_3 mol.	Freie HNO_3 mol.	Konz. $Tl(NO_3)_3$ mol.	$\frac{b^3}{a}$	$\frac{b}{a}$
I. $Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.4443	0.4239	0.00683	11.15	62.1
II. $Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.2734	0.2699	0.00112	17.57	246.7
III. $Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.2568	0.2540	0.00094	17.43	270.2
IV. $Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.4785	0.4594	0.006389	15.18	71.93
V. $Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.8648	0.7411	0.04125	9.87	17.97
VI. $Tl(OH)_3 + HNO_3$	0.4307	0.4154	0.00511	14.03	81.28
VII. $Tl(NO_3)_3 + H_2O$	0.3426	0.3360	0.00223	17.00	150.7
VIII. $Tl(NO_3)_3 + H_2O$	2.7180	1.4277	0.4301	6.76	2.8
				Mittelwert:	13.6

Die Konstanz der Werte kann als genügend betrachtet werden, wenn wir bedenken, dafs in den Versuchen mit dem geringsten Thalliumgehalt 1 ccm Thiosulfat für 20 ccm der Lösung gebraucht wurden und in den letzten Versuchen 234 ccm für dieselbe Menge erforderlich waren. Aufserdem kann man die Titration von Jod in Gegenwart von Salpetersäure nicht gerade als für die Resultate günstig betrachten.

Die Kolonne b/a ist gemacht, um zu zeigen, dafs die Schwankungen der Kolonne b^3/a nur von Versuchsfehlern herrühren.

Aus den obigen Werten kann man das Löslichkeitsprodukt von Thalliumhydroxyd berechnen und daraus seine Löslichkeit bestimmen;

$$Tl''' + (OH)_3 = L \text{ (Löslichkeitsprodukt).}$$

Die Konzentration der Thalliionen ist direkt aus der Titration bekannt und in der obigen Tabelle angegeben.

Die Konzentration der OH'-Ionen kann aus der Wasserkonstanten erhalten werden

$$H^{\cdot} \cdot OH' = K_w = 1.2 \cdot 10^{-14}.$$

Daraus ergibt sich

$$Tl''' \cdot \left(\frac{K_w}{H^{\cdot}} \right)^3 = L$$

$$\frac{Tl''' \cdot (1.2 \cdot 10^{-14})^3}{(H^{\cdot})^3} = L$$

Die H'-Ionen-Konzentration ist auch aus den Zahlen der obigen Tabelle bekannt (= freie HNO_3), so dafs wir L aus den Zahlenwerten der obigen Tabelle berechnen können.

Die Löslichkeit folgt aus dem Löslichkeitsprodukt folgendermafsen:

Seien c_1 und c_2 die Konzentrationen von Tl'''-Ionen, resp. OH'-Ionen, dann ist $c_1 \cdot (c_2)^3 = L$, aber es ist $c_2 = 3c_1$; setzen wir c_2 oben ein, so ergibt sich

$$c_1 \times (3c_1)^3 = L$$
$$27 c_1^4 = L.$$

c_1 ergibt sich aus der Konzentration von Thalliumhydroxyd, wenn wir annehmen, dafs dasselbe vollkommen dissoziiert ist, was hier berechtigt ist wegen der geringen Löslichkeitskonzentration von Thalliumhydroxyd, so dafs wir erhalten

$$c_1 = \sqrt[4]{L/27}$$

d. h. die Löslichkeit ist $\sqrt[4]{L/27}$.

Tabelle XVII.

$Tl^{\cdots}$	$(Tl')^3$	$(K_{vc})^3$	L	$\sqrt[4]{L/27}$ = Löslichkeit bei 25° C.
I. $10^{-2.165}$	$10^{1.118}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-52.81}$	$10^{-13.55}$
II. $10^{-2.950}$	$10^{-2.569}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-53.01}$	$10^{-13.61}$
III. $10^{-3.027}$	$10^{-1.214}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-53.00}$	$10^{-13.61}$
IV. $10^{-2.194}$	$10^{-1.013}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-52.94}$	$10^{-13.58}$
V. $10^{-1.384}$	$10^{-0.390}$	$10^{-51.7625}$	$10^{-52.76}$	$10^{-13.54}$
VI. $10^{-2.291}$	$10^{-1.145}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-52.91}$	$10^{-13.58}$
VII. $10^{-2.651}$	$10^{-1.321}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-53.01}$	$10^{-13.61}$
VIII. $10^{-0.366}$	$10^{+0.154}$	$10^{-51.7624}$	$10^{-52.30}$	$10^{-13.09}$
		Mittelwert	$10^{-52.83}$	$10^{-13.52}$

Da es unmöglich ist, die Leitfähigkeit reiner Thallisalzlösungen zu messen infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit in Wasser, so wurde ein Versuch gemacht, die elektrische Leitfähigkeit von Thallinitrat aus den bei den Hydrolysierversuchen erhaltenen Gleichgewichtsmischungen zu bestimmen. Die Methode bestand in der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Mischung, woraus die des Thalliumnitrats berechnet wurde. Dafs es nicht möglich war, die gewünschten Resultate zu erhalten, ist aus rein mathematischen Betrachtungen ersichtlich.

Wir haben in unserer Gleichung folgende Faktoren:

$$\Delta_0 = K_0 C_0 + K_1 C_1.$$

Δ_0 ist die spezifische Leitfähigkeit der Mischung, die durch Messung bestimmt ist. K_0 ist die molekulare Leitfähigkeit der freien Salpetersäure, die in der Lösung enthalten ist, und K_1 ist die gesuchte spezifische Leitfähigkeit des Thalliumsalzes. C_0 und C_1 sind die Konzentrationen der Salpetersäure, resp. des Thalliumnitrats. Die beiden Werte Δ_0 und $K_0 \cdot C_0$ sind grofs im Vergleich zum Werte C_1, so dafs wir eine kleine Differenz von zwei grofsen Werten durch eine kleine Zahl zu dividieren haben, welche nicht mit gröfserer Genauigkeit als 1 % bekannt ist.

Aufserdem können wir, obgleich die molekulare Leitfähigkeit von HNO_3 bei allen Konzentrationen bekannt ist, doch nicht sagen, dafs das Hinzufügen von Thallinitrat dieselbe nicht verändert, so dafs sich hier wahrscheinlich ein Fehler in $K_0 \cdot C_0$ einschleicht, welcher, wenn auch nur 1 % für den Wert $K_0 \cdot C_0$ doch den Wert

$\Delta_0 - K_0 \cdot C_0$ um 50 % oder noch mehr unsicher machen kann. Und wird dieser Wert dann noch durch eine sehr kleine Zahl dividiert, so wird der Fehler noch gröfser, so dafs es klar ist, dafs die Versuche nach dieser Richtung hin nicht die gewünschte Aufklärung geben konnten.

Sauerstoffpotential.

Wie schon vorhin erwähnt, schien es möglich, aus dem Oxydationspotential eines $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdot}$-Gemisches das Potential des Sauerstoffes zu bestimmen. Die Methode besteht, wie schon erwähnt, in der Oxydation von Thallonitrat durch Sauerstoff bis zum Gleichgewicht. Es ist klar, dafs Sauerstoff eine Substanz nur in dem Mafse oxydieren kann, als diese Substanz selbst die Tendenz hat, oxydiert zu werden, d. h. bis folgende Potentiale gleich sind:

$$O_2 \longrightarrow O'' = 0.058 \log \frac{O^2}{O''},$$

$$Tl^{\cdots} \longrightarrow Tl^{\cdot} = 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}.$$

Haben wir eine Sauerstoffionenkonzentration, wie sie durch eine 1 n. Säure bedingt ist, dann ist

$$O_2 \longrightarrow O'' = -1.14 \text{ Volt.}^1$$

Beim Gleichgewicht ist $O'' \longrightarrow O_2$ gleich $Tl^{\cdots}$ zu $Tl^{\cdot}$, d. h.

$$1.14 = 1.191 + \frac{0.058}{2} \log \frac{Tl^{\cdots}}{Tl^{\cdot}}.$$

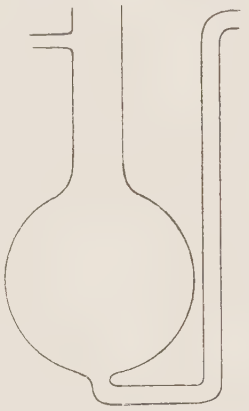
Es scheint, als ob es zwei Methoden gäbe, durch welche wir das Gleichgewichtspotential bestimmen können, entweder indem wir vollständig oxydieren, das $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdot}$-Gemisch analysieren und dann das Potential aus der Gleichung berechnen

$$\varepsilon = 1.191 + \frac{0.058}{2} \log Tl^{\cdots} \mid Tl^{\cdot},$$

wo $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdots}$ aus der Analyse bekannt ist und ε das Sauerstoffpotential darstellt. Diese erwies sich aber als unanwendbar, da

[1] Bose, *Z. anorg. Chem.* **30**, 406.

die Thallikonzentration, die durch die Oxydation entsteht, wie auf S. 18 gezeigt wird, nur ungefähr 1—2 % beträgt; und wenn wir uns daran erinnern, dafs wir es mit nicht sehr konzentrierten Lösungen zu tun haben, so ist es klar, dafs auf diesem Wege nicht genügende Genauigkeit erlangt werden konnte.



Ein anderer Weg war der, das Oxydationspotential der entstehenden Mischung zu messen; dieses ist das Sauerstoffpotential.

Diese Methode wurde auch durchgeführt.

Bei den ersten Versuchen wurde eine Lösung von Thallonitrat in ein Gefäfs, wie es nebenstehende Abbildung zeigt, getan, und Sauerstoff hindurchgeleitet. Nach ein oder zwei Tagen wurde das Potential wieder gemessen und es zeigte sich, dafs es konstant geblieben war, d. h. es hatte keine Oxydation stattgefunden.

Dann wurde eine Platinelektrode in die Lösung getaucht und wieder Sauerstoff durchgeleitet.

Auch hier fand keine Oxydation statt.

Dann wurde dieses Platinblech mit Platinschwarz überzogen, anodisch polarisiert und in die Lösung getaucht. Dies verursachte sofort eine Oxydation, aber sie ging nur bis zu einem bestimmten Punkte. Dann wurde das Platinblech mehrere Male polarisiert und Sauerstoff fortgesetzt durch die Lösung geleitet. Das Potential wuchs, aber mit abnehmender Geschwindigkeit, bis ein Punkt erreicht war, wo es still stand. Der Grund, wieso Sauerstoff durch die Lösung geleitet wurde, war, um zu verhindern, dafs der im Platin gelöste Sauerstoff das Thallosalz über den Gleichgewichtspunkt hinaus oxydieren konnte, da er sich in demselben in gröfserer Konzentration befindet, als dem Druck einer Atmosphäre entspricht.

Es war möglich, die Oxydation der Lösung über das Gleichgewicht hinauszutreiben, d. h. das Potential wuchs dann noch etwas an, aber sobald Sauerstoff hindurchgeleitet wurde, fiel es wieder auf seinen Gleichgewichtswert.

Der endliche Potentialwert wurde gegen eine normale Kalomelelektrode gemessen mit n. KNO_3 als indifferenten Elektrolyten und ergab -0.8340 Volt. Dies auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet, ergibt 1.117 ± 0.001 Volt. Dazu kommt die Flüssigkeitskette. Diese ist nach Nernst für eine Säure und ihr Kaliumsalz 0.0215

Volt[1], so dafs der Wert jetzt -1.1385 Volt ± 0.001 Volt beträgt. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Bose[2] gefundenen überein.

Es ist bekannt, dafs eine Platinelektrode sehr langsam mit Sauerstoff ins Gleichgewicht kommt.

Bei den früheren Versuchen zeigte sich, dafs ein Thallosalz auch sein Gleichgewicht mit Sauerstoff und Thallisalz sehr langsam erreicht, so dafs die obige Reaktion in doppeltem Sinne als katalytisch betrachtet werden mufs.

Das Thallium ist ein Katalysator für das Platinsauerstoffgleichgewicht, und das Platin ein Katalysator für die Thallooxydation.

Der obige Versuch wurde doppelt gemacht und war reproduzierbar.

Die Konzentration des Thallosalzes hat keinen Einflufs auf das Resultat, da, wie die obige Gleichung zeigt, das Potential nur von dem Konzentrationsverhältnis $Tl''' \mid Tl'$ abhängt.

Zusammenfassung.

Die erhaltenen Resultate können folgendermafsen zusammengefasst werden:

1. Thallisalze haben eine Tendenz in Thallosalze überzugehen, welche durch die Gleichung bestimmt ist:

$$Tl''' \longrightarrow Tl' = 1.191 + 0.029 \log \frac{Tl'''}{Tl'}$$

2. Thalli- und Thallosalze sind im Gleichgewicht miteinander und mit metallischem Thallium, wenn das Konzentrationsverhältnis $Tl'''/Tl' = 10^{-52.2} : 1$ ist.

3. Verdünnung eines Gemisches von Tl'''/Tl'-Salz hat bei Sulfat und Nitrat keinen Einflufs auf die elektromotorische Kraft, d. h. das Konzentrationsverhältnis Tl'''/Tl' ist konstant.

4. Die Konstante P in der Potentialgleichung liegt für Tl'''/Tl' Chlorid näher dem Reduktionsende der Spannungsreihe als für Nitrat und Sulfat, und das ändert sich bei Verdünnung in der Richtung der gröfseren Oxydationstendenz.

5. Die Tendenz des Thalliions, mit folgenden Anionen Komplexe zu bilden, steigt in der angegebenen Reihenfolge: Chlor, Tartrat, Acetat, CNO', $(COO)_2''$, Br', NO_2', J', CNS', SO_3'', CN', S_2O_3''.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 169.

[2] *Z. anorg. Chem.* **30**, 406.

6. Die hydrolytische Reaktion $Tl(NO_3)_3 + 3H_2O \prec \succ Tl(OH)_3 + 3HNO_3$ ist umkehrbar und ergibt die Konstante des Massenwirkungsgesetzes

$$(HNO_3)^3/Tl(NO_3)_3 = K = b^3/a = 13{\cdot}6.$$

7. Das Löslichkeitsprodukt für Thallihydroxyd ist $L = 10^{-52{\cdot}83}$.

8. Die Löslichkeit des Thallihydroxyds ist $s = \sqrt[4]{L/27} = 10^{-13{\cdot}52}$.

9. Das Oxydationspotential des Sauerstoffs ist $1{\cdot}1385 \pm 0{\cdot}001$ Volt.

Thesen.

1. Es ist anzunehmen, dafs in der Folge die organisch-chemische Technik ebenso grofsen Nutzen aus physikalisch-chemischen Untersuchungen ziehen wird als bisher die anorganische.

2. Die Beobachtungen an nicht wässerigen Lösungen ergeben keine stichhaltigen Einwände gegen die Dissoziationstheorie.

3. Die Umwandlung der sogenannten chemischen Elemente ineinander kann nicht mehr als unmöglich angesehen werden.

4. Die Mineralogie ist nicht unter die beschreibenden Wissenschaften zu zählen.

Lebenslauf.

Ich, James Frederick Spencer, evangelischer Konfession, bin zu Liverpool, England, am 8. Februar 1881 als Sohn des Fabrikbesitzers Richard Spencer geboren.

Zunächst besuchte ich die Elementarschule meiner Vaterstadt, nachher die Privatschule „Oakes Institute", welche ich im Herbst 1898 mit dem Zeugnis der Reife für die „Victoria University" verliefs.

Im selben Jahr liefs ich mich dementsprechend an der genannten Hochschule immatrikulieren, wo ich mich mit dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, beschäftigt habe. Zwei Jahre später erhielt ich die „Sheridan Muspratt Chemical Scholarship" und im Jahre 1901 promovierte ich dort zum „Bachelor of Science" und erhielt auch die „University Scholarship", und „The Leblanc Medal" für technische Chemie. Hierauf beschäftigte ich mich mit organischen Untersuchungen. Im Jahre 1902 erhielt ich die „Fellowship of the Victoria University" für Chemie. Ein Jahr später erhielt ich „The 1851 Exhibition Scholarship", mit welcher ich nach Deutschland reiste. Im Oktober 1903 liefs ich mich an der Universität zu Breslau immatrikulieren und habe seitdem in der physikal-chemischen Abteilung des chemischen Instituts gearbeitet. Am 22. Juni 1904 bestand ich das Verbandsexamen, und am 3. Juli promovierte ich in absentia an der Universität zu Liverpool zum „Master of Science". Am 25. Januar 1905 bestand ich das Examen rigorosum.

Meine bisherigen wissenschaftlichen Publikationen sind die folgenden:

1. „The Action of Nitrogen Tetroxide on Pyridine" (Proc. Chem. Soc. **19**, 263, 49).
2. „The Condensation of Furfuraldehyde with Sodium Succinate", gemeinsam mit Dr. Titherley (Trans. Chem. Soc. **85**, 183).

3. „Über die Tendenz des Überganges von Thallo- in Thallisalze und das Oxydations-Potential des Sauerstoffs, gemeinsam mit Prof. Dr. R. Abegg. Vorgetragen in der 76. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau 1904.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Bailey, Campbell-Brown, Derriman, Carey, Hintze, Howard †, Kohn, Ladenburg, Lodge, Marchant, Neumann, Sharpe, Titherley.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.